Beiträge

zur

Kenntnis des Tellurs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Walther Wagenknecht
aus Chemnitz.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1903.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Erlangen 1905.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

94

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Otto Fischer.
Dekan: Herr Professor Dr. Geiger.

Meinen geliebten Eltern

in herzlicher Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0140

Es ist mir eine äusserst angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Privatdozent Dr. Alexander Gutbier

auch an dieser Stelle für die Ueberlassung dieser Arbeit und für die vielen wertvollen Ratschläge, mit welcher er die Untersuchung gefördert hat, sowie

Herrn Professor Dr. Otto Fischer

für das meinen Studien stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Übersicht.

	Seite
I. Einleitung	1—6
II. Ueber die Darstellung der Tellursäure	6—10
III. Ueber eine neue Methode zur Darstellung der Tellursäure	10—15
V. Ueber eine neue Methode zur Darstellung von chemisch reinem Tellur	15—37
IV. Vergleichende Untersuchung über die gravimetrische Bestimmung des Tellurs	37—45

I. Einleitung.

Seit seiner Entdeckung ist das Tellur fast unausgesetzt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen und hat besonders in der letzten Zeit immer mehr das Interesse der Wissenschaft erweckt, nachdem man sich wieder intensiver mit anorganisch-chemischer Forschung zn beschäftigen begonnen hat, und nachdem die verschiedensten Methoden zur Bereitung chemisch reiner Metalle ausgearbeitet worden sind. Alle neueren Arbeiten über das Tellur sind nur aus dem einen Grunde unternommen worden, das Atomgewicht dieses Elementes sicher festzulegen nnd so zu entscheiden, an welcher Stelle des periodischen Systems der Elemente dasselbe endgültig eingereiht werden müsse, da es bisher unmöglich erscheint, auf Grund des Systems einerseits die chemischen Eigenschaften und andererseits das Atomgewicht des Tellurs mit einander in Einklang zu bringen. Zahlreich waren die Versuche, für diese merkwürdige Erscheinung annehmbare Gründe zu finden, und von letzteren wiederum hatte die von Brauner[1]) gemachte Annahme von dem Vorhandensein eines oder mehrerer bisher unbekannter Elemente im Tellur die grösste Wahrscheinlichkeit für sich.

Doch selbst die eingehenden Arbeiten der letzten Jahre vermochten für diese Vermutung nicht die ge-

1) Wiener Monatsh. (1889), 10, 448.

ringste Stütze zu erbringen, sodass man den lange gehegten Zweifel an der Einheitlichkeit des Tellurs fast aufgeben könnte. Die Frage nach dem wahren Atomgewicht des reinen Tellurs ist bis zum heutigen Tag noch nicht endgültig entschieden[1]).

Der Hauptwert der in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen über das Tellur beruht in dem Aufsuchen und Auffinden exakter Reinigungsmethoden. Wie schwierig es für den Anorganiker in der Tat ist, sich ein reines, den höchsten Anforderungen genügendes Arbeitsmaterial zu bereiten, hat schon Stas[2]) in seinen klassischen Arbeiten bewiesen, und heute noch erkennt man es aus jeder neuen Atomgewichtsbestimmung[3]), mit mit welch unendlicher, vielfach verkannter Sorgfalt und mit welch grossen Mühen die absolute Reinigung eines Elementes oder der seiner Verbindungen ausgeführt werden muss!

So haben sich denn auch bei der Reinigung des uns hier interessierenden Elementes alle Forscher, die sich mit ihm beschäftigt haben, bemüht, immer neue Methoden auszuarbeiten.

Brauner[4]) schmolz das durch Schwefeldioxyd gefällte Tellur mit Cyankalium zusammen; durch die Lösung der Schmelze, d. h. des so gebildeten Tellurkaliums,

---

1) Diese Tatsache geht auch schon daraus hervor, dass nicht in allen Fällen die gleiche Zahl für das Atomgewicht des Tellurs erhalten werden konnte; vergl. z. B. Köthner 127, 6, Gutbier 127, 5, Scott 127, 7.

2) Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques etc.

3) Vergl. z. B. die ausgezeichneten Arbeiten von Th. W. Richards, Z. anorg. Chem. 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10—35.

4) Monatsh. für Chemie (1889), S. 411, Chem. News 71, S. 296.

leitete er Luft, fällte das Tellur auf diese Weise krystallinisch aus und schmolz es schliesslich vor der Verwendung nochmals im Wasserstoffatome um.

Staudenmaier[1]) reinigte wie Brauner das Tellur zuerst durch Reduktion des Tellurdioxydes mittels schwefliger Säure, und führte es darauf nach der von ihm ersonnenen Methode durch Oxydation mit Chromsäure in salpetersaurer Lösung in Tellursäure über, welche er durch mehrmalige Krystallisation aus wenig heissem Wasser in ein, der Analyse nach einheitliches Präparat verwandeln konnte.

A. Gutbier[2]) prüfte das Staudenmaier'sche Verfahren nach, und durch Untersuchung verschiedener Fraktionen einer 15mal umkrystallisierten Tellursäure bestätigte er die Möglichkeit auf jenem Wege ein anscheinend reines Präparat zu erhalten. Ausserdem stellte sich A. Gutbier durch Reduktion von reinster Tellursäure im Wasserstoffstrome reines Tellur dar, vereinigte somit die Methoden von Brauner und Staudenmaier.

P. Köthner[3]) arbeitete zwei neue Reinigungsverfahren aus und erkannte in der spektralanalytischen Untersuchung des Funkenspektrums des aus seinen Präparaten hergestellten Tellurs ein vorzügliches Mittel, um die Reinheit des Tellurs zu kontrollieren.

Köthner verfuhr folgendermassen:

1. benutzte er das von Noris, Fay und Edgerly[4]) entdeckte basische Tellurnitrat; indessen zeigte das Spektrum eines so gereinigten Tellurs noch drei charakteri-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. (1895), 10, 189.
2) A. Gutbier, Habilitationsschrift Erlangen; (1901).
3) Liebig's, Ann. d. Chem. (1901), 319, 1—58.
4) Americ. chem. Journ. (1900), 23, 105—119.

stische Linien, die dem Silber und dem Kupfer anzugehören schienen.

Zum Vergleich stellte er Tellursäurepräparate nach Staudenmaier dar. In diesem vermochte er dieselben Linien und neben diesen zwei schwer erkennbare, die dem Antimon anzugehören schienen, nachzuweisen.

2. destillierte Köthner das Tellur im Vakuum und erhielt hierbei in der Tat ein Produkt, welches nach seinen spektralanalytischen Untersuchungen nur noch zwei anscheinend fremde Linien enthält, welche er aber durch wiederholte gleiche Behandlung seines Produktes nicht zu entfernen vermochte.

Steiner[1]) führte sein Tellurmaterial in das von Krafft und Lyons[2]) entdeckte Diphenyltellurid $(C_6H_5)_2Te$ über, welches als vor der Umwandlung noch durch mehrmalige Destillation im Vakuum rektifizierte.

Scott[3]) stellte das Trimethyltelluriumjodid resp. bromid dar, um reines Tellur zu erhalten.

Pellini[4]) schmolz Tellur mit Cyankalium im Wasserstoffstrome, fällte das Tellur durch einen Luftstrom aus der Lösung aus und führte es in Diphenyltellurid über, das durch Behandlung mit Brom in Diphenyltelluriddibromid übergeführt wurde. Letzteres wurde durch Natriumnitrat und Soda oxydiert. Nachdem das Telluroxyd zu verschiedenen Malen mit Salzsäure abgeraucht worden war, wurde der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen und das gefällte Tellur im Wasserstoffstrome und dann im Vakuum destilliert.

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 570—572.
2) Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 1769.
3) Proceedings Chem. Soc. 18, 111—113.
4) Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 3807—3810.

Die Veranlassung zu vorliegender Arbeit war der Wunsch, durch eine noch vollkommenere Methode absolut reines Tellur herzustellen.

A. Gutbier und F. Flury[1]) haben bekanntlich den durch Schwefelwasserstoff in Tellurtetrachloridlösung hervorgerufenen Niederschlag untersucht und die Angabe von Becker[2]) und Brauner[3]) bestätigen können, dass dem schwefelhaltigen Produkte der grösste Teil seines Schwefels durch Digerieren mit Schwefelkohlenstoff entzogen werden kann. A. Gutbier und F. Flury[4]) erhielten bei der mit Hilfe eines Extraktionsapparates nach Soxhlet ausgeführten Extraktion zum Schlusse ein Produkt, welches 1,18 % Schwefel und 98,82 % Tellur enthielt. Weitere von mir erneut angestellte Versuche zeigten, dass in der Tat hiermit die Grenze des mit Schwefelkohlenstoff extrahierbaren Schwefels erreicht war. A. Gutbier und F. Flury nahmen daher an, dass ein dem Tellur beigemengtes fremdes Element — wenn überhaupt ein solches vorhanden ist — in dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlage zu suchen sein dürfte, und dass dieses dann eventuell eine stabile Schwefelverbindung lieferte, während das Tellur nur noch als solches in dem Niederschlage vorhanden ist.

Nach den verschiedensten von A. Gutbier angestellten Versuchen gelang es in der Vakuumdestillation des mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Produktes eine Methode zu finden, das Tellur — wenn auch unter grossen Schwierigkeiten und bedeutendem Zeitverluste — aus dem Ausgangsprodukte herauszudestillieren und durch

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 32, (1902), 272 ff.
2) Liebigs Ann. 180, S. 260.
3) Monatshefte für Chemie (1889), 456.
4) l. c.

mehrmalige fraktionierte Destillation im Vakuum endlich in ein Präparat zu verwandeln, in welchem auch nicht mehr die geringste Spur von Schwefel auf irgend eine chemische Art und Weise nachgewiesen werden konnte!

Da es in dem vorliegenden Falle darauf ankam, die weiteren Versuche mit einem Tellurmaterial anzustellen, welches an Reinheit dem von P. Köthner und den anderen Forschern erhaltenen vollkommen entsprach, wurde zunächst ein Tellur durch passende Kombination jener Methoden, Ausfällen mittels schwefliger Säure, Vakuumdestillation, Ueberführung in Tellursäure und basisches Tellurnitrat dargestellt. Das so erhaltene, nach den bisherigen Anschauungen für rein zu haltende Tellur wurde nun erst obengenannter Reinigungsmethode unterzogen.

Zur Darstellung von Tellursäure wurde das Staudenmaiersche Verfahren benutzt und dabei eine Abänderung, die wohl einige Vorteile gewähren dürfte, angebracht. Ausserdem wurde eine neue Darstellungsmethode der Tellursäure aufgefunden und ausgearbeitet. Es gelang nämlich Tellurdioxyd in alkalischer Lösung mittels Wasserstoffsuperoxyd glatt zu Tellursäure zu oxydieren.

II. Ueber die Darstellung der Tellursäure.

Nachdem man Jahrzehnte lang die Tellursäure als eine nur sehr schwierig darstellbare Verbindung[1]) kennen

1) Ueber die einzelnen Methoden vergleiche:

a) Berzelius (Lehrbuch der Chemie 2, S. 241) schmolz Tellurdioxyd mit Alkalikarbonat zusammen, oxydierte die in

gelernt hatte, fand im Jahre 1895 Staudenmaier[1]) ein höchst einfaches und praktisches Verfahren auf, nach welchem man Tellur in salpetersaurer Lösung mittels Chromsäure zu Tellursäure oxydiert. A. Gutbier und F. Flury[2]) aber haben kürzlich auf den einzigen Uebelstand, welcher oftmals bei Verarbeitung grösserer Mengen von Tellur auftritt und leicht die glatte Abscheidung der Tellursäure nach dem Staudenmaierschen Verfahren verhindert, hingewiesen: es ist dies der Ueberschuss an Chromsäure, welchen man ganz unwillkürlich immer dann im verstärkten Masse anwenden wird, wenn das

---

Kalilauge gelöste Schmelze mit Chlorgas, und fällte die Tellursäure aus 1) mittels Bariumchlorid als Bariumtellurat, welches er mittels Schwefelsäure zersetzte; 2) mit einer Lösung von Bleichlorid als Bleitellurat, welches er mit Schwefelwasserstoff zerlegte.

b) Oppenheim, (J. pr. Chemie 71, S. 266) schmolz Tellurdioxyd mit Kaliumchlorat und Kaliumhydroxyd zusammen, löste das Produkt in Wasser und verfuhr weiter wie Berzelius.

c) F. Becker, (Ann. Chem. 180, 267) löste das Tellur in verdünnter Salpetersäure, oxydierte mit Bleisuperoxyd, fällte das Blei mit Schwefelsäure aus, dampfte zur Trockne ein, um die Salpetersäure zu entfernen, wusch die überschüssige Schwefelsäure mit Alkohol und Aether fort und krystallisierte die Säure um. Vergl. hierzu die Bemerkungen von A. Gutbier zu dieser Methode, l. c.

d) Staudenmaier, (Z. anorg. Chem. 10, 189) liess auf tellurigsaures Silber Brom einwirken und erhielt so Tellursäure.

e) Brauner (Monatshefte f. Chemie 1891, 29) oxydierte eine wässrige Alkalitelluritlösung mit Jod zu Tellurat; ferner (Monatsh. f. Chemie 1890, 532) Tellurdioxyd in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mittels Chromsäure, oder Kaliumpermanganat (l. c. 1891, 31).

1) Z. anorg Chem. (1895), 10, 189 ff.

2) Z. anorg. Chem. (1902), 32, 96 ff.

Tellur als solches zu der Tellursäure oxydiert werden soll, und welcher dann zu der an der genannten Stelle[1]) erwähnten Abscheidung von Chromnitrat führt.

A. Gutbier und F. Flury hatten in der zitierten Abhandlung aus diesem Grunde schon empfohlen, nicht zu grosse Quantitäten des Tellurs auf einmal zu verarbeiten, und so zu verfahren, dass man das Tellur durch Eintragen des feinst gepulverten, trockenen Materiales, in möglichst wenig verdünnter und angewärmter Salpetersäure auflöst und zu der klaren, bis zum Sieden erhitzten Lösung nach und nach gerade soviel einer mässig verdünnten Lösung von Chromsäure hinzufügt, bis die braune Farbe der Flüssigkeit auch nach halbstündigem lebhaften Sieden nicht mehr in Grün umschlägt. Da es sich aber trotzdem zeigte, dass auch bei Anwendung dieser Vorschrift die Tellursäure noch oft mit grösseren Mengen von Chromnitrat verunreinigt auskrystallisiert, wurde, um diesem jederzeit sehr unangenehm empfundenen Uebelstand abzuhelfen, versucht, den Darstellungsgang insofern ein wenig umzuändern, als nicht mehr das Tellur selbst direkt mit Salpetersäure und Chromsäure oxydiert, sondern es zuerst durch Oxydation mit Salpetersäure in das Tellurdioxyd übergeführt wurde; die klare salpetersaure Lösung wurde auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft, worauf der Rückstand nach dem Trocknen bei 105° fein zerrieben in warmer reinster Salpetersäure suspendiert und mit einer filtrierten wässrigen Lösung von Chromsäure in der Siedehitze zu Tellursäure oxydiert wurde.

In der Tat zeigten sich die Erwartungen auch im vollsten Masse bestätigt: es war auf diese Weise möglich, jeglichen Ueberschuss an Chromsäure zu vermeiden,

1) l. c.

denn es brauchte nur soviel der wässrigen Chromsäurelösung nach und nach hinzugefügt werden, bis das in der reinsten, siedenden Salpetersäure suspendierte Tellurdioxyd gerade eben in Lösung gegangen war, und die rotbraune Farbe der Flüssigkeit sich nach halbstündigem Kochen nicht mehr veränderte.

Bei dem Einengen der auf solche Art und Weise erhaltenen Lösungen auf dem siedenden Wasserbade schied sich die noch unreine Säure in Gestalt der bekannten Krystallscheibe so gut ab, wie sonst nur selten vorkam. .

Die nach der Oxydation gewonnene naturgemäss noch schwach gefärbte Tellursäure wurde zuerst dadurch gereinigt, dass sie mit kalter konzentrierter Salpetersäure solange abgewaschen wurde, bis letztere ungefärbt ablief; dann wurde die Tellursäure in wenig heissem Wasser gelöst und — nach dem Hinzufügen einiger weniger Tropfen absoluten Alkohols — mit abgekühlter Salpetersäure wieder ausgefällt. Dieser Prozess wurde solange wiederholt, bis die abgeschiedenen Krystalle vollkommen klar und farblos geworden waren und sich in reinem, destillierten Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit auflösten.

Alsdann wurde das auf diese Art und Weise vorläufig gereinigte, krystallinische Produkt in einer geräumigen Porzellanschale auf einem lebhaft siedenden Wasserbade solange getrocknet, bis der Geruch nach Salpetersäure — auch nach dem Zerreiben der trockenen Krystallmasse — vollkommen verschwunden war; das nun resultierende Produkt wurde mit wenig heissem Wasser übergossen und auf diese Weise soweit als möglich in Lösung gebracht. Die erhaltene Flüssigkeit wurde mehrmals nacheinander durch gehärtete Filter filtriert, damit die ge-

ringen Mengen der sich bei dem Trocknen der Krystallmasse auf dem Wasserbade immer bildenden, wasserärmeren Hydrate[1]) der Tellursäure sicher vollständig entfernt werden konnten.

Als somit eine durchaus klare und farblose Lösung erhalten worden war, wurde dieselbe der Krystallisation überlassen, ohne dass die Lösung irgendwie durch Eindampfen konzentriert worden wäre; die ausgeschiedene Krystallmasse wurde dann noch zehnmal aus heissem Wasser und unter Störung der Krystallisation umkrystallisiert.

Die so dargestellte und gereinigte Tellursäure wurde hierauf in einem Exsikkator über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

Von der Reinheit der Tellursäure überzeugte ich mich durch folgende mit Hilfe von Hydrazinhydrat ausgeführte quantitative Analysen:

1) 0,1000 gr Substanz ergaben 0,0556 gr Tellur = 55,60 %.

2) 0,1202 gr Substanz ergaben 0,0668 gr Tellur = 55,57 %.

III. Ueber eine neue Methode zur Darstellung der Tellursäure.

In letzter Zeit sind wieder von P. Köthner[2]) und A. Gutbier[3]) Versuche angestellt worden, ein neues

1) Vergleiche hierzu F. Mylius, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 2208, sowie A. Gutbier und F. Flury, Z. anorg. Chem. 32, S. 272.

2) Liebigs Annalen, 319, 19.

3) Ztschr. anorg. Chem. 32. 96.

Verfahren zur Darstellung von Tellursäure aufzufinden. Aber Köthner konnte weder durch Oxydation des Tellurs mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischen und sauren Lösungen, noch durch direkte Oxydation von Tellur mit Chromsäure befriedigende Resultate erhalten. Ebenso schlugen Versuche von A. Gutbier[1]) zur Darstellung der Tellursäure aus der tellurigen Säure durch Oxydation mit Hydroperoxyd in ammoniakalischer Lösung fehl. Die letzteren Versuche wurden wieder aufgenommen. Ist doch Hydroperoxyd eines der stärksten Oxydationsmittel, das dem Chemiker zur Verfügung steht. Selen, Chrom, Arsen werden in die entsprechenden Säuren verwandelt, Schwefelmetalle zu schwefelsauren Salzen oxydiert u. s. w. Durch Alkalien wird Hydroperoxyd sehr leicht zersetzt und da hierbei der Sauerstoff in statu nascendi auftritt, so war zu erwarten, dass dieser vielleicht imstande ist, Tellurit-lösungen in starken Aetzalkalien wie Natron- oder Kalilauge zum Tellurat zu oxydieren.

Nachdem jetzt von E. Merck reine 30%ige Hydroperoxydlösung im Handel zu beziehen ist, habe ich die oben genannten Versuche von A. Gutbier wieder aufgenommen und unter Anwendung konzentrierter Alkalilaugen mit der nun näher zu beschreibenden Methode die Tellursäure in befriedigender Weise darstellen können.

1. Oxydation bei Gegenwart von Kalilauge.

In eine 30%ige Kaliumhydroxydlösung, die auf 60—70° erhitzt ist, wurde pulverförmiges Tellurdioxyd, das sich zum Teil auflöste, eingetragen, worauf zu dem

1) l. c.

Gemisch in kleinen Portionen 15%ige Hydroperoxydlösung zugegeben und aufgekocht wurde.

Hierbei findet lebhafte Gasentwicklung statt und das Dioxyd geht in Lösung. Man giebt am besten abwechselnd Dioxyd und Hydroperoxyd zu. Löst sich das Dioxyd auch auf Zusatz von grösseren Mengen des Oxydationsmittels nicht auf, so fehlt es an Alkali, welches man in 30%iger Lösung wieder zuzusetzen hat. Ist das Tellurdioxyd oder das angewandte Kali nicht ganz rein, so färbt sich auf Zugabe von H_2O_2 die Flüssigkeit grün bis schwarz, ja es tritt sogar eine geringe Fällung ein, die wahrscheinlich von den Superoxydhydraten der verunreinigenden Elemente herrührt, welche aber immer auch etwas Tellur mit sich einschliesst, da die Fällung nach dem Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure die für das Tellur charakteristische Rotfärbung zeigte. Wenn alles Dioxyd in Lösung gegangen ist, wird noch ein Ueberschuss von Hydroperoxydlösung zugegeben, nochmals aufgekocht und durch ein gehärtetes Filter abfiltriert. Man lässt die jetzt klare, Flüssigkeit, die zweckmässig etwas eingeengt wird, erkalten und giebt zur Zersetzung der Telluratlösung vorsichtig konzentrierte Salpetersäure zu. Ein zunächst entstehender käsiger, weisser Niederschlag geht wieder in Lösung. Die Flüssigkeit hat sich wieder stark erwärmt und man lässt, nachdem ein genügender Ueberschuss von Salpetersäure zugegeben ist, erkalten. Bei genügender Konzentration scheidet sich sofort die Säure in schönen, weissen Krystallen ab. Gewöhnlich aber tritt die Fällung nach 2—3 Stunden, beim Erkalten der Lösung ein. Durch öfteres Umrühren kann man die Abscheidung beschleunigen.

Die ausgeschiedene Säure wird abgesaugt, einigemal mit konzentrierter Salpetersäure abgewaschen, in wenig

heissem Wasser gelöst, mit Salpetersäure 2—3 mal ausgefällt, hierauf auf dem Wasserbade getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die spektralanalytische Untersuchung eines so gewonnenen Präparates zeigte, dass die Krystalle kalifrei waren.

2. Oxydation bei Gegenwart von Natronlauge.

Dioxyd wird in 30 %iger Natronlauge suspendiert und zur erhitzten Lösung Hydroperoxyd wie oben zugegeben. Bei Zusatz des letzteren fällt sofort das schwer lösliche Tellurat aus, das bei unreinem Dioxyd schmutzig weiss aussieht. Es wird solange Hydroperoxyd zugegeben bis nichts mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und in wenig Wasser suspendiert. Bei dem Uebergiessen mit konzentrierter Salpetersäure geht das Natriumsalz in Lösung und nach kurzem Stehen scheidet sich farblose Tellursäure aus, während die beigemengten färbenden Verunreinigungen von der Salpetersäure gelöst werden. Zur weiteren Reinigung der Säure wird wie oben verfahren.

3. Oxydation bei Gegenwart von Ammoniak.

Die Oxydation des Tellurdioxydes bei Gegenwart von Ammoniak führt zu keinem brauchbaren Resultate, da die Lösung während des Kochens nicht in bestimmter Konzentration erhalten werden kann.

Um das erhaltene Produkt als Tellursäure zu identifizieren wurden folgende Versuche angestellt:

1. Der Tellurgehalt wurde mittels Hydrazinhydrat nachgewiesen: Ein Kryställchen wurde in Wasser gelöst und etwas Hydrazinhydratlösung zugegeben. Es erfolgte

sofort ein Tellurniederschlag in einer Menge, die auf einen Hauptgehalt der Substanz an Tellur schliessen liess.

2. Das Produkt löst sich reichlich in Wasser und wird durch konzentrierte Salpetersäure wieder ausgefällt.

3. Beim Wiederausfällen mit konzentrierter Salpetersäure setzten sich bisweilen an den Wänden des Gefässes glänzende reguläre Oktaëderchen ab, ein typisches Verhalten der Tellursäure.

4. Die Substanz entwickelt beim Kochen mit Salzsäure Chlor, eine Erscheinung, die für sechswertiges Tellur charakteristisch ist.

5. Die wässerige Lösung wird mit Natronlauge versetzt. In der Kälte ist zunächst keine Veränderung wahrnehmbar. Beim Erwärmen tritt Trübung ein, und es scheidet sich ein schwerer weisser Niederschlag aus, der das schwerlösliche Natriumsalz der Säure ist.

6. Die Lösung wird mit Silbernitrat versetzt. Es fällt ein lederbrauner Niederschlag von $3\ Ag_2O.TeO_3$ aus.

7. Im Reagenzrohr erfolgt Wasserabgabe, der Rückstand wird orangegelb, schmilzt dann zu einer weissen Masse, die sich in Salzsäure mit bernsteingelber Farbe löst.

8. Eine abgewogene Menge wurde in einem Tiegel erhitzt bis zur Gewichtskonstanz.

0,2448 g H_6TeO_6 ergaben 0,0746 gr. Verlust.
Verlust = 30,88 %.

0,1584 g H_6TeO_6 ergaben 0,0483 gr. Verlust.
Verlust = 30,48 %.

Berechnet für den Uebergang von H_6TeO_6 in TeO_2 = 30,50.

9. Tellurbestimmung mittelst Hydrazinchlorhydrat:

Angewendet: H_6TeO_6 = 0,1584 gr.
„ „ = 0,2448 gr.
Gefällt: Te = 0,0884 gr = 55,8 %
„ „ = 0,1367 gr = 55,84 %
Berechnet: 55,56 %.

Somit ist das Produkt wirklich Tellursäure von der Formel H_6TeO_6.

IV. Ueber eine neue Methode zur Darstellung reinen Tellurs.

Als Ausgangsprodukt zu den vorliegenden Untersuchungen wurde zuerst ungarisches Rohtellur und zwar das mit 72,5 % Tellurgehalt ausgezeichnete Produkt von Selmeczbánya[1]) verwendet; später wurde, da laut Mitteilung der königlichen Hüttenverwaltung Tellur nicht mehr verarbeitet wird, ein relativ sehr reines Produkt von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz, welches 95,1 % Tellur neben Spuren von Eisen, Kupfer und Antimon enthielt[2]), bezogen.

Dieses Ausgangsmaterial wurde zuerst dadurch einer vorläufigen Reinigung unterzogen, dass es, wie üblich[3]), in konzentrierter Salzsäure[4]) suspendiert und hierauf mit

1) Ueber dessen Zusammensetzung vergl. A. Gutbier, Z. anorg. Chem. 32, S. 34.

2) A. Gutbier, Z. anorg. Chem. 32, S. 35, 36.

3) A. Gutbier, Vergl. Z. anorg. Chem. 29, S. 23.

4) Eine etwa auftretende Gelbfärbung der Salzsäure weist auf einen Gehalt an Tellurdioxyd hin, mit welchem das käufliche Tellur vielfach verunreinigt ist. Vergl. A. Gutbier, l. c.

der gerade genügenden Menge von angewärmter konzentrierter Salpetersäure in Lösung gebracht wurde; die so erhaltene Lösung wurde filtriert und durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade von der Salpetersäure vollständig befreit.

Der zur völligen Trockne abgedampfte Rückstand wurde mit heisser, nur wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen; hierauf wurde die Lösung durch reinen Asbest, welcher vorher noch eigens mit konzentrierter Salzsäure erschöpfend behandelt worden war, filtriert, und, soweit es ohne Trübung der Flüssigkeit möglich war, mit heissem Wasser verdünnt.

Die so erhaltene klare Flüssigkeit wurde jetzt bei einer Temperatur von 60—70° mit gasförmigem, gereinigtem Schwefeldioxyd gesättigt.

Das ausgeschiedene, noch unreine Tellur wurde nacheinander zuerst mit kalter, verdünnter Salzsäure, dann mit einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd und zuletzt mit lauwarmem Wasser solange dekantiert, bis das Waschwasser gegen Lakmuspapier vollkommen neutral reagierte; alsdann wurde das Produkt rasch auf einem Filter abgesaugt, noch mehrmals mit kaltem Wasser überspült und schliesslich bei niederer Temperatur getrocknet.

Die Waschwässer etc. wurden vereinigt, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zu einem möglichst geringen Volumen eingedampft und hierauf nochmals mit gasförmigem Schwefeldioxyd gesättigt; das bei diesem Prozesse sich noch in geringen Mengen abscheidende Tellur wurde für sich in ganz genau derselben Art und Weise, wie es soeben geschildert worden ist, ausgewaschen, auf einen besonderen Filter gesammelt und dann erst mit der Hauptmenge des Tellurs vereinigt.

Das auf diese Weise gewonnene Tellur ist nun aber noch keineswegs rein, sondern noch mit merklichen Verunreinigungen behaftet und am Meisten noch mit Wismuth und Antimon gemengt[1]; nach den Untersuchungen von A. Gutbier[2] sind die Mengen dieser Verunreinigungen nach der ersten Fällung des Tellurs noch ziemlich bedeutend, so dass sie sich unter Umständen[3] ganz bequem durch eine sorgfältig ausgeführte, qualitative Untersuchung erkennen lassen.

Man könnte daran denken, dass diese Verunreinigungen durch fremde Elemente sich von dem Tellur durch wiederholtes Lösen und Wiederausfällen oder auch durch fraktionierte Fällung entfernen liessen; dass dies nicht der Fall ist, hat namentlich P. Köthner[4] durch die spektralanalytische Untersuchung des so behandelten Tellurs nachgewiesen: man ist daher gezwungen, andere Reinigungsmethoden in Anwendung zu bringen.

So wurde denn zur weiteren Reinigung das Tellurpräparat nach den neuerdings gemachten Vorschlägen[5] der Destillation im Vakuum unterworfen, und zu diesem Zwecke folgender Weg eingeschlagen:

Das fein zerriebene, vollkommen trockene Tellurmaterial wurde in ein einseitig zugeschmolzenes, enges Verbrennungsrohr aus bestem böhmischem Glase eingeschüttet und mit einem Glasstabe, welcher bedeutend

1) Vergl. auch P. Köthner, Lieb. Ann. 319.

2) l. c.

3) Ueber die Trennung des Tellurs vom Wismuth und Antimon vergl. A. Gutbier, Z. anorg. Chem. 31, 331 und 32; 260.

4) l. c.

5) Vergl. die Abhandlungen von Kahlbaum, Roth und Siedler — Z. anorg. Chem. 29, S. 177 und von P. Köthner — l. c.

länger als das Verbrennungsrohr und an seinem unteren Ende abgeplattet war, so fest als möglich zusammengedrückt.

Nach mehrfachen orientierenden Versuchen wurden zu den einzelnen Destillationen nicht mehr als je 5—7 gr des Tellurs angewendet, denn nur auf diese Weise wurde ein rasches Arbeiten ermöglicht und gleichzeitig verhindert, dass das Glasrohr zusammenfiel, ehe das Tellur vollständig durch die Asbestpfropfen hindurchdestilliert war.

In das Verbrennungsrohr, welches übrigens vorher natürlich vollkommen gereinigt und entweder durch Hindurchsaugen oder durch Hindurchpressen von heisser, getrockneter Luft vollständig ausgetrocknet worden war, wurden zwei reine Asbestpfropfen eingeschoben, deren ersterer so dicht als möglich auf das zu destillierende Tellur aufgedrückt wurde, während der zweite in angemessener Entfernung in das Rohr eingeschoben wurde.

Auf die Reinigung des zu den vorliegenden Untersuchungen zur Verwendung gelangenden Asbestes war die grösste Sorgfalt verwendet worden:

Das als „rein“ bezeichnete Handelsprodukt wurde möglicht fein zerrissen und in Portionen von ca. 100 gr in einer vielgebrauchten Porzellanschale dreimal mit konzentriertem Königswasser und dann noch dreimal mit reiner, konzentrierter Salzsäure ausgekocht; nachdem hierauf die konzentrierte Salzsäure abgegossen worden war, wurde der Asbest in ein geräumiges Becherglas gegeben und unter Umrühren mit einem Glasstabe zuerst mit warmer, nur wenig verdünnter Salzsäure digeriert, welcher nach und nach mehr warmes Wasser hinzugefügt wurde. Schliesslich wurde auch diese verdünnte Säure abgegossen und der

Asbest zuerst mit heissem und dann mit kaltem Wasser solange digeriert, bis letzteres auf Lakmuspapier durchaus neutral reagierte.

Jetzt wurde das gereinigte Produkt in einzelnen Portionen auf einem reinen Platinkonus fest zusammengesaugt, bei 110—120° im Luftbade getrocknet, dann mit Hilfe von Pincetten so fein als möglich zerzupft und schliesslich stundenlang im Gebläsefeuer — und zwar in einem reinen Platintiegel — ausgeglüht; noch warm wurde der so vorbereitete, reine Asbest in einen Exsikkator gebracht und in letzterem bis zur Verwendung über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt.

Nachdem das Glasrohr in der oben beschriebenen Art und Weise vorschriftsmässig beschickt war, wurde es mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe, welcher nach dem Vorschlage von Kahlbaum, Roth und Siedler[1]) ein mit feinstem ächten Blattgold in genügender Menge beschicktes Kugelrohr vorgelegt war, auf mindestens 9 mm — in den meisten Fällen aber auf 2—3 mm evakuiert, dann auf einen Verbrennungsofen gelegt und — mit einer Asbestschiene bedeckt — solange erhitzt, bis das Tellur durch die beiden Asbestpfropfen hindurchdestilliert war.

Bei diesser Operation wurden die von P. Köthner beschriebenen Erscheinungen in der gleichen Weise beobachtet; ich brauche daher nicht wieder eine ausführliche Beschreibung zu geben.

Da nun aber das so im Vakuum destillierte Tellur, wie aus neueren Untersuchungen hervorgeht, auch noch nicht den völligen Reinheitsgrad besitzt[2]), welcher einem Tellur vom Atomgewicht 127.6 entspricht, galt es, das

1) l. c.

2) Vergl. P. Köthner und auch A. Gutbier, l. c., l. c.

Produkt in eine salzartige, krystallinische Verbindung überzuführen, welche durch Umkrystallisieren leicht in reinstem Zustande erhalten werden konnte.

Hierzu standen zwei Methoden zur Verfügung:

Entweder konnte das Tellur in die leicht und ausgezeichnet krystallisierende Tellursäure[1]) verwandelt, oder aber, dem Vorschlage von Norris, Fay und Edgerly[2]), sowie von P. Köthner[3]) folgend, in das basische Nitrat übergeführt werden.

Aus besonderen Gründen wurde nach den beiden genannten Methoden gearbeitet, und der eine Teil des im Vakuum destillierten Tellurs in die Tellursäure und der andere Teil in das basische Tellurnitrat verwandelt.

Die Ueberführung des Tellurs in die Tellursäure wurde, wie oben in II beschrieben, vorgenommen.

Die nach diesen Angaben dargestellte und gereinigte Tellursäure wurde hierauf auf folgende Weise in das Tellurdioxyd übergeführt:

Die Säure, von deren Reinheit wir uns durch folgende Analysen überzeugten:

1) 0,5324 gr Substanz ergaben 0,2950 gr = 55,40% Tellur.

2) 0,3130 gr Substanz ergaben 0,1741 gr = 55,63% Tellur.

wurde, nachdem sie bis zur Gewichtskonstanz in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator aufbewahrt worden war in einen gereinigten und ausge-

---

1) A. Gutbier, Studien über das Tellur S. 10. Z. anorg. Chem. 29, 22, und 32, 36.

2) Americ. chem Journal 1900, 23, 105—119.

3) l. c.

glühten Platintiegel gebracht, welcher seinerseits noch in einen grösseren Porzellantiegel eingestellt wurde, damit von vornherein die eventuell auftretenden, reduzierenden Flammengase nach Möglichkeit abgehalten werden konnten.

Diese Tiegel, von denen der Platintiegel wiederum mit einem gut schliessenden Deckel versehen worden war, wurden nun zuerst im Luftbade nach und nach von 80—170° erhitzt, wobei die Temperatur bei 80, 90, 115, 145 und schliesslich 170°, jedes Mal zwei Stunden lang konstant erhalten wurde, da die Tellursäure bei raschem Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmilzt[1]) und hierdurch infolge Verspritzens leicht unangenehme Substanzverluste entstehen könnten.

Nachdem auf diese Weise die Tellursäure in ein Gemenge von normaler und wasserärmerer Tellursäure, Tellurtrioxyd und Tellurdioxyd verwandelt worden war[2]), wurden die Tiegel noch zwei Stunden lang mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt; dieses letztere Verfahren ist zur glatten und vollständigen Ueberführung der Tellursäure, resp. des soeben genannten Gemenges in Tellurdioxyd unbedingt anzuwenden. Durch einige Versuche, welche in quantitativer Beziehung näher verfolgt wurden, konnte konstatiert werden, dass auf die soeben beschriebene Art und Weise 30—40 gr Tellursäure auf einmal in das Tellurdioxyd verwandelt werden kann, ohne dass letzteres hiernach noch mit Tellursäure verunreinigt wäre.

Als Beleg für diese Angaben möge die folgende Analyse dienen:

1) Vergl. L. Staudenmaier, l. c. und A. Gutbier l. c.
2) Vergl. A. Gutbier, l. c.

32,5360 gr H_6TeO_6 ergaben 22,5968 gr TeO_2 = 69,45% TeO_2.

Berechnet: 69,50%.

Die gesamten Mengen des von uns auf diese Art und Weise dargestellten Tellurdioxydes wurden von der reinsten nach dem bekannten Verfahren von Stas dargestellten Salzsäure in der Wärme ohne die geringste Chlorentwickelung aufgenommen und lieferten auch bei dem Kochen dieser Lösungen keine Spur von Chlor: ein Zeichen dafür, dass das zur weiteren Verarbeitung gelangende Tellurdioxyd in der Tat frei von irgend welchen Spuren sechswertiger Tellurverbindungen war.

Der andere Teil des im Vakuum destillierten Tellurs wurde, wie bereits oben erwähnt, nach dem Vorschlage von Norris, Fay und Edgerly[1]) und unter peinlichst genauer Einhaltung aller der von P. Köthner[2]) näher beschriebenen Vorsichtsmassregeln in das basische Tellurnitrat übergeführt[3]).

Das basische Tellurnitrat wurde ebenfalls durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt in der später zu beschreibenden Weise mit Alkohol behandelt und nach dem Trocknen in der gleichen Weise, wie es soeben bei der Tellursäure beschrieben wurde, durch Erhitzen in zwei Tiegeln in das Tellurdioxyd übergeführt.

---

1) l. c.

2) l. c.

3) Da ich später noch ausführlich auf den Darstellungsgang des basischen Tellurnitrates zu sprechen kommen werde, sei an dieser Stelle nur kurz die Tatsache erwähnt.

Von der Reinheit des basischen Tellurnitrates überzeugte ich mich ausserdem noch durch folgende Analysen:

1) 0,6255 gr Substanz ergaben 0,5228 gr TeO_2 = 83,58 % TeO_2.

2) 0,3058 gr Substanz ergaben 0,2550 gr TeO_2 = 83,39 TeO_2.

Auch das hier erhaltene Tellurdioxyd löste sich in der reinsten, frisch bereiteten Salzsäure in der Wärme glatt ohne die geringste Chlorentwickelung auf, war also von der Salpetersäure befreit worden.

Die auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Mengen von Tellurdioxyd, in welchen das Tellur nach den neuesten Untersuchungen das Atomgewicht 127,6 besitzt, wurden nun vereinigt und in frischbereiteter, reinster Salzsäure unter schwachem Erwärmen aufgelöst.

Die Salzsäure war stets nach Stas in der Weise gewonnen worden, dass in reines, aus Platinretorten mehrmals umdestilliertes Wasser reines Chlorwasserstoffgas unter guter Kühlung eingeleitet wurde, welches seinerseits durch Erhitzen der reinsten konzentrierten Salzsäure des Handels dargestellt und in der üblichen Weise noch gereinigt und getrocknet wurde. Die Säure wurde jedesmal erst vor dem Gebrauche frisch bereitet und in nicht sehr konzentriertem Zustande angewendet.

Die erhaltenen Tellurchloridlösungen wurden durch Zugabe von reinstem, heissen Wasser soweit verdünnt, als es gerade eben noch ohne Trübung der Flüssigkeit angängig war und hierauf durch gehärtete Filter filtriert.

Da das hierbei resultierende Flüssigkeitsquantum naturgemäss mehrere Liter betrug, wurde es zur bequemeren Handhabung in einzelne Erlenmeyer-Kolben so verteilt, dass jèdes der letzteren ca. 200 ccm der Lösung enthielt.

Jetzt wurden die einzelnen Flüssigkeitsmengen in der Siedehitze rasch mit gasförmigem Schwefelwasserstoff, der völlig frei von Arsenwasserstoff war, gesättigt.

Das reine Schwefelwasserstoffgas wurde nun solange in die zum lebhaften Sieden erhitzten Lösungen des Telluroxydes eingeleitet, bis der entstandene Niederschlag eine einheitliche schwarze [1]) Farbe angenommen und sich vollständig zu Boden gesetzt hatte.

Die einzelnen, so erhaltenen Niederschläge wurden hierauf zuerst mit reinem, frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser und hierauf mit reinstem, lauwarmen Wasser digeriert, bis letzteres gegen Lakmuspapier vollkommen neutral reagierte; alsdann wurden sie auf einem geräumigen Filter gesammelt und durch Absaugen nach Möglichkeit von der ihnen anhängenden Flüssigkeit befreit.

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden auf dem Wasserbade zu einem geringen Flüssigkeitsquantum eingeengt, welches dann mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und in der Siedehitze abermals mit dem Schwefelwasserstoffgas gesättigt wurde; bei dieser Operation schieden sich noch geringe Mengen des Schwefel-Tellur-Gemenges aus, welche für sich in der oben beschriebenen Weise behandelt wurden.

1) Ueber die verschiedenen Färbungen des Niederschlages vergl. A. Gutbier und F. Flury, Z. anorg. Chem. 32, 272.

Nachdem das schwefelhaltige Produkt zuerst mehrere Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade und dann noch kurze Zeit bei einer Temperatur von 100 bis 105° vollständig getrocknet worden war, wurde eine Probe zur quantitativen Analyse, welche folgende Resultate gab:

1) 0,4104 gr Substanz ergaben 0,2728 gr = 66,48 % Tellur.

2) 0,3782 gr Substanz ergaben 0,2516 gr = 66,53 % Tellur.

Da das Produkt also der gewünschten Zusammensetzung TeS_2, für welche sich 66,60 % Tellur berechnen, entsprach, wurde es in einer reinen Achatschale möglichst fein pulverisiert und hierauf in Portionen von je 5—10 gr in Soxleth'schen Extraktionapparaten 36 Stunden lang mit frisch destillierten und rektifiziertem Schwefelkohlenstoff extrahiert[1]).

Das im Soxleth'schen Extraktionsapparate mit Schwefelkohlenstoff erschöpfend behandelte Produkt wurde zuerst mehrere Male nacheinander mit frischen Mengen von ebenfalls genau rektifiziertem Schwefelkohlenstoff, dann mit reinstem, absoluten Alkohol und schliesslich mit gleich reinem, absolutenAether abgespült, bei niederer Temperatur vollkommen getrocknet und hierauf abermals 12 Stunden lang der gleichen Behandlung unterworfen; dann wurde es der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, zu welchem Zwecke folgendermassen verfahren wurde:

Das Material wurde in der oben bereits ausführlich beschriebenen Art und Weise in Portionen von je 5 bis 10 gr in enge und einseitig zugeschmolzene Verbrennungs-

1) Bez. der Einzelheiten über die Ausführung dieser Operation vergl. A. Gutbier, Z. anorg. Chem. 32, 272 ff.

rohre aus bestem, böhmischen Glase eingefüllt, welche mit ganz besonderer Sorgfalt vollkommen getrocknet worden waren, da sie später bei der Destillation zuerst in ihrer ganzen Länge erhitzt werden mussten. Die Glasröhren wurden, nachdem das zu destillierende Produkt mit einem Glasstabe fest zusammengedrückt worden war, wieder mit reinstem, wie bereits oben beschrieben zubereitetem, und stark ausgeglühtem Asbeste beschickt.

Hierzu sei bemerkt, dass zu den vier ersten Vakuumdestillationen nur je zwei Asbestpfropfen in das Rohr eingeschoben wurden, während das Material von da ab durch vier solcher Asbestpfropfen hindurchdestilliert wurde.

Nachdem die Glasröhren vorschriftsmässig beschickt worden waren, wurden sie mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe, welcher wieder das oben bereits erwähnte, mit feinstem Blattgolde in genügender Menge beschickte gläserne Kugelrohr vorgelegt worden war, mindestens auf unter 5 mm evakuiert, auf einem Verbrennungsofen gelegt und hierauf zunächst in ihrer ganzen Länge gleichmässig stark erhitzt, wobei von vornherein die Röhren bis über den letzten Asbestpfropfen hinaus mit einer Asbestschiene bedeckt wurden.

Es war bei sämtlichen Destillationen notwendig, die Röhren, soweit sie in der Schiene des Verbrennungsofens lagen, zuerst ihrer ganzen Länge nach zu erhitzen, da es sich bei den Vorversuchen gezeigt hatte, dass ein Teil des Schwefels sich bei dem Schmelzen des Tellurmaterials verflüchtigte und dieser genügend weit von dem später abdestillierenden Tellur entfernt werden musste. Die Flammen wurden erst dann soweit abgedreht, dass das betreffende Glasrohr nur noch bis gerade über den letzten in ihm enthaltenen Asbestpfropfen erhitzt wurde, wenn bereits an

den kalten Stellen der Röhren ein Anflug von destilliertem Tellur zu bemerken war.

Jede Portion des zu reinigenden Tellurmaterials wurde einer vierzehnmaligen fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei sich bei den einzelnen Destillationen folgendes erkennen liess:

1. Bei der ersten Destillation traten, bei allen Portionen gleichmässig, an den kalten Stellen des Rohres gelbe, mitunter auch schwach braungefärbte Tropfen von destilliertem Schwefel auf; es gelang in den meisten Fällen nicht, das Tellur aus den geringen zur Anwendung gelangten Portionen mit einem Male glatt herauszudestillieren. Der Rückstand wurde deshalb für sich allein nochmals der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Das destillierte Tellur war an seiner glatten Oberfläche deutlich sichtbar mit geschmolzenem Schwefel, der sich auch ganz bequem durch eine qualitative Analyse erkennen liess, verunreinigt.

Die Destillation selbst ging äusserst langsam vor sich; da die Röhren meist vier bis fünf Stunden lang erhitzt werden mussten, ohne dass, wie soeben bereits bemerkt, das gesamte Tellur abdestilliert wäre, fielen sie an dem erhitzten Ende zusammen.

Jedes Rohr wurde langsam erkalten lassen, und dann, — diese Angabe bezieht sich sämtliche vierzehn Destillationen! — so abgeschnitten, dass derjenige Teil der Glasröhre, in welchem sich das durch die Asbestpfropfen hindurchdestillierte Tellur angesammelt hatte, von den beiden Enden der Glasröhre abgeschnitten wurde.

Da sich in jeder Röhre drei Fraktionen abgeschieden hatten, und zwar 1) Rückstand, 2) Tellur und 3) Schwefel, so wurde bei dieser soeben geschilderten Arbeitsmethode

nur immer die mittlere Fraktion gewonnen und weiter verarbeitet.

Durch einen einfachen festen Schlag auf den abgeschnittenen Teil der Röhre lässt sich das Tellur, welches bei richtig geleiteter Destillation in einen Regulus zusammenfliesst, in einem Stücke entfernen; vielfach befinden sich aber auch in den Röhren weiter von dem Regulus entfernt noch wunderschön ausgebildete, lange Nadeln, zu welchen der dunkelgelbbraune Dampf des destillierenden Tellurs bei langsamer Abkühlung erstarrt, und die sich leicht durch Anstossen mit einem abgerundeten Glasstabe aus dem abgeschnittenen Teile der Röhre entfernen lassen.

Die auf solche Art und Weise erhaltenen Reguli und Krystalle des destillierten Tellurs wurden gesammelt und vorläufig solange aufbewahrt, bis die Destillation des ganzen Materials erfolgt war; dann wurden sie fein pulverisiert und zu den weiter folgenden Destillationen verwendet.

2. Dass das Tellurmaterial schon nach der ersten fraktionierten Destillation erheblich reiner war, als zuvor, ging schon daraus hervor, dass die Destillation bei der ersten Wiederholung bedeutend kürzere Zeit, nämlich bei der gleichen Substanzmenge nur zwei bis höchstens drei Stunden in Anspruch nahm.

Auch jetzt hatten sich an den kalten Stellen der einzelnen Röhren wieder einzelne gelbe Tropfen von destilliertem und geschmolzenem Schwefel angesammelt, und in dem zugeschmolzenen Ende der Röhren befand sich noch ein Rückstand, welcher nicht zur Destillation gebracht werden konnte.

In dem abdestillierten Tellur konnte auf chemisch-analytischem Wege noch mit Sicherheit Schwefel nachge-

wiesen werden, aber auf der glatten Oberfläche des erhaltenen Regulus war nicht mehr, wie bei dem nach der ersten Destillation gewonnenen Materiale, eine Verunreinigung durch Schwefel zu bemerken.

3. Bei der dritten Destillation war an den kalten Stellen der Röhren nicht mehr geschmolzener Schwefel, sondern nur noch ein schwacher hellgelber Beschlag von destilliertem Schwefel zu bemerken; der Rückstand war zwar verschwindend klein, aber mit blossem Auge doch noch als solcher mit grosser Deutlichkeit wahrnehmbar.

Die Destillation selbst dauerte nur noch ungefähr anderthalb Stunden; in dem abdestillierten Tellur konnte auf chemisch-analytischem Wege Schwefel mit unbedingter Sicherheit nur noch dann nachgewiesen werden, wenn zu der Analyse eine grosse Substanzmenge angewandt wurde.

4. Bei der abermaligen Wiederholung der Vakuumdestillation zeigte es sich, dass der Schwefel trotzdem noch nicht ganz vollständig aus dem bereits dreimal destillierten Produkte entfernt worden war, denn an den kalten Stellen der verschiedenen Röhren hatte sich, wenn auch nur noch in sehr geringer Menge und erst bei dem Betrachten mit der Lupe deutlich sichtbar, ein schwach gelblicher Beschlag abgelagert.

Der in der Röhre zurückverbliebene Rückstand, welcher nicht mehr mit abdestilliert werden konnte, bestand nur noch aus einigen schwarzen Punkten, die mit unbewaffnetem Auge kaum erkennbar waren.

Die Destillation ging ziemlich rasch von statten und nahm nicht mehr Zeit, als eine volle Stunde in Anspruch.

5. Von jetzt ab wurde das Tellur, wie bereits oben erwähnt, nicht mehr durch zwei, sondern durch vier Asbestpfropfen hindurchdestilliert.

Bei der fünften fraktionierten Destillation im Vakuum konnte an den kalten Stellen der einzelnen Röhren nur noch ein geringer weisslicher Beschlag konstatiert werden; ein Rückstand in dem unteren, stark erhitzten Teile der Röhren war mit unbewaffnetem Auge nicht mehr wahrzunehmen, während bei der Betrachtung mit der Lupe einige geringe schwarze Punkte immer noch konstatiert werden konnten.

Die Destillation selbst dauerte durchschnittlich nicht länger als 45 Minuten.

6. Bei der abermaligen Wiederholung der fraktionierten Destillation im Vakuum konnte auch mit den besten Hilfsmitteln absolut nicht mehr die geringste Spur eines Rückstandes konstatiert werden; an den kalten Stellen der Röhren trat aber immer noch in minimalen, sichtbaren Spuren ein weisslicher Beschlag auf, welcher kurze Zeit vor dem Momente sichtbar wurde, ehe das Tellur abzustestillieren begann.

Die Destillation ging glatt von statten; jede Portion war während 30—45 Minuten durch die vier Asbestpfropfen hindurchdestilliert.

7.—12. Der soeben erwähnte weissliche Beschlag trat auch bei der siebenten Wiederholung der Vakuumdestillation auf, aber stets nur in so geringen Mengen, dass es uns trotz wiederholter äusserst mühsamen Versuche absolut unmöglich war, seine Natur auf chemischem Wege zu ergründen.

Infolge dieser unangenehmen Erscheinung mussten die Destillationen noch weiter wiederholt werden; ein Rückstand liess sich, wie gesagt, auf keine Weise mehr konstatieren und endlich trat auch bei der zwölften fraktionierten Destillation im Vakuum der Beschlag an den kalten Stellen der Röhren nicht mehr auf.

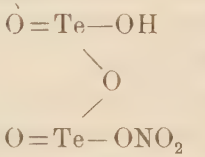
13.—14. Zur Sicherheit und zur eigenen Beruhigung wurde das Material noch ein dreizehntes und vierzehntes Mal im Vakuum destilliert, wobei weder der minimalste Rückstand, noch auch der geringste Beschlag mehr wahrgenommen werden konnte.

Bei dieser soeben beschriebenen Art und Weise der Reinigung, die mit grossen Schwierigkeiten und Mühen verknüpft ist, sind natürlich grosse Substanzverluste mit in Kauf zu nehmen; es ist in keinem Falle gelungen, mehr als höchstens 15—20% des angewandten Ausgangsproduktes nach den vierzehn Destillationen gewinnen zu können.

Das Präparat bestand meist aus länglichen, schmalen Metallstücken, zu welchen sich das Tellur während der Destillation vereinigt hatte und manchmal auch den bereits oben erwähnten Nadeln; es zeigte einen herrlichen Metallglanz und liess sich leicht zerbrechen, wonach dann die Reguli an der Bruchstelle sehr gut ausgebildete Krystallstruktur zeigten, welche sehr oft auch auf der Oberfläche der einzelnen Metallstücke bemerkbar war; leicht zerreiblich stellte das Tellurpräparat nach dem Pulverisieren ein feines, graues Metallpulver dar.

Dieses so erhaltene Tellur wurde, um eine salzartige Verbindung dieses Produktes zu erhalten, in das basische Tellurnitrat übergeführt. Letzteres Salz wurde gewählt weil ich zu dessen Darstellung ausser reinster Salpetersäure und dem zu ihrer Verdünnung notwendigen Wasser es keinerlei anderer Reagentien bedurfte, welche das mit so grosser Mühe gewonnene Tellurmaterial wieder hätte verunreinigen können.

Zur Darstellung des basischen Tellurnitrates, welchem nach den Untersuchungen von Norris, Fay und Edgerly[1]) die Formel



zukommt, deren Richtigkeit jüngst durch die Arbeit von P. Köthner[2]) bestätigt werden konnte, wurde folgender Weg eingeschlagen[3]):

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Tellurmaterial wurde so fein als möglich pulverisiert, hierauf in die reinste, auf 60—65° erwärmte Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,255 eingetragen und auf diese Weise zur Lösung gebracht; war die jedesmal zur Anwendung gebrachte geringe Menge — ca. 20—25 ccm — Salpetersäure mit dem Tellur annähernd gesättigt, so wurde die Lösung in ein bereitstehendes grösseres Gefäss abgegossen.

Die bei der vorliegenden Untersuchung immer zur Verwendung gelangte Salpetersäure war auf folgendem Wege in den reinsten Zustand übergeführt worden:

Die reinste, rauchende Salpetersäure des Handels — Präparat von Merck — wurde aus einer zu gleichen Zwecken bereits öfters benützten Platinretorte, unter Anwendung eines mit reinster Salpetersäure ausgekochten gläsernen Kühlrohres, so oft umdestilliert, bis eine Probe des Destillates, mit ihrem zehntachen Volumen reinsten, destillierten Wassers verdünnt, auch nicht mehr die ge-

1) l. c.

2) l. c.

3) Vergl. hierzu namentlich die Abhandlung von P. Köthner, Lieb. Ann. 319, 1.

ringste Spur einer Reaktion auf Chlor oder Eisen zeigte. In den meisten Fällen war die Säure, welche schon vor der Destillation in kaum wahrnehmbarem Masse mit einer reiner Lösung von Silbernitrat reagierte und als fast eisenfrei angesprochen werden musste, schon nach der ersten Destillation chlorfrei; sie wurde aber zur Sicherheit immer noch mindestens einmal umdestilliert, wobei in allen Fällen nur das zweite Drittel der überdestillierenden Säure gesondert aufgefangen und weiter verarbeitet wurde.

Das zur Verdünnung der hochkonzentrierten Salpetersäure benötigte reinste Wasser wurde aus dem mit chemisch reinen Aetzkalk und dann mit Kaliumpermanganat versetzten destillierten Wasser des Laboratoriums nach den für die Bestimmung der Leitfähigkeit üblichen Methoden destilliert: 100 ccm des schliesslich verwendeten Wassers hinterliessen bei dem sofort und unter den üblichen Vorsichtsmassregeln erfolgtem Eindampfen in einer reinen Platinschale keinen wägbaren Rückstand.

Die Verdünnung der reinen Salpetersäure mit dem reinen destillierten Wasser bis zu einem spezifischen Gewichte 1,255 wurde in einem Mischzylinder ausgeführt, welcher seit Jahren im Gebrauche stand und vor der diesmaligen Benützung noch einer vollständigen Reinigung unterzogen worden war.

In allen Fällen wurde die Säure und das Wasser stets so kurze Zeit vor dem Gebrauche destilliert, und miteinander gemischt, dass ein längeres Aufbewahren in anderen Getässen nicht nötig war.

Nachdem das gesamte Tellurmaterial auf die soeben beschriebene Art und Weise in Salpetersäure gelöst worden war, wurde die Lösung mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe durch reinsten Asbest, welcher, wie oben aus-

führlich beschrieben, gereinigt und jetzt noch eigens mit der reinen Salpetersäure in der Wärme erschöpfend behandelt worden war, hindurchfiltriert und hierauf in grossen, zu gleichen Zwecken bereits längere Zeit im gleichen Gebrauche befindlichen und vor dieser Untersuchung natürlich noch eigens gründlich gereinigten gläsernen Krystallisationsschalen auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 65° eingedampft.

Um sicher zu vermeiden, dass auch nicht die geringsten Spuren von Staub in die Flüssigkeiten hineingelangen konnten, wurden die Krystallisationsschalen noch eigens mit V. Meyer'schen Glastrichtern bedeckt, welch' letztere so gross gewählt wurden, dass auch noch der obere Teil des Wasserbadkessels vollständig mit überdeckt war.

Das Abdampfen der Lösungen fand in einem Raume statt, der speziell für diese Zwecke reserviert war, so dass also nicht zu befürchten stand, dass die Flüssigkeitsmengen irgendwie durch andere Dämpfe verunreinigt wurden.

Ein Probe auf die Reinheit des zu diesen Untersuchungen angewandten Tellurmateriales musste sich nun in Uebereinstimmung mit den sorgfältigst ausgeführten qualitativen Analysen bereits schon bei dem Auflösen des Materiales in der reinen Salpetersäure und bei dem Einengen der Lösungen auf dem Wasserbade sicher erkennen lassen: Die Lösung musste vollkommen farblos sein und auch während des Einengens vollständig farblos bleiben.

In der Tat zeigten sich die Erwartungen im vollsten Masse bestätigt: das angewandte Tellurmaterial löste sich bis zur letzten Spur, ohne auch den minimalsten Rückstand zu hinterlassen, in der Salpetersäure auf, und die

erhaltene Lösung war und blieb vom Anfang bis zum Schlusse — eine Probe sogar bis zum völligen Abdampfen — durchaus klar und nicht im Geringsten gefärbt.

Die Krystalle wurden in der üblichen Art und Weise durch mehrmaliges Abwaschen mit der reinen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,255 von der anhängenden Mutterlauge befreit, worauf letztere für sich zur weiteren Krystallisation eingeengt wurde.

Das Umkrystallisieren wurde so bewerkstelligt, dass die abgeschiedenen Krystalle zuerst mehrmals mit der reinen Salpetersäure abgewaschen und dann in überschüssiger Säure bei einer Temperatur von 60—65° gelöst wurden. Die erhaltenen Lösungen wurden durch säurefeste, vorher mit der reinen warmen Säure ausgewaschene Filter in die Krystallisationsschalen hineinfiltriert und nun wiederum bei einer Temperatur von 65° auf dem Wasserbade unter Anwendung aller oben näher beschriebenen Vorsichtsmassregeln zur Krystallisation eingeengt.

Nach dem Vorschlage von P. Köthner[1]) wurde zu den Atomgewichtsbestimmungen von A. Gutbier das Nitrat folgendermassen zubereitet:

Die Krystalle wurden aus der noch heissen Nitratlösung herausgenommen und zuerst in eine andere Schale gebracht, in welcher sich warme, reinste Salpetersäure — immer vom spezifischen Gewichte 1,255 — befand. Hierin wurden die Krystalle mehrmals mit neuen Mengen warmer und dann mit kälterer Säure gewaschen, wodurch das Ausfallen kleiner Krystalle vermieden und gleichzeitig die Mutterlauge vollständig entfernt wird; zum Schlusse wurden die Krystalle mit eiskalter Sal-

1) l. c.

petersäure übergossen und unter Berührung mit derselben mit einem sorgfältig gereinigten, glasierten Porzellanpistill zu einem feinen Pulver zerrieben, das noch 3 mal mit der ebenso kalten Säure abgespült wurde. Die Verluste, welche man bei dieser Operation erleidet, sind zwar ziemlich bedeutend, kommen aber nicht weiter in Betracht, da man ja die Salpetersäure, — vorausgesetzt, dass man mit vorher peinlichst gereinigten Pistillen arbeitet —, welche einen grossen Teil des basischen Tellurnitrates wieder auflöst, nach dem Filtrieren durch säurefeste Filter zur ersten Mutterlauge wieder hinzugeben und auf diese Weise durch Einengen auf dem Wasserbade bequem das in Lösung gegangene Produkt wieder zurückgewinnen kann.

Die zuletzt aufgegossene kalte Salpetersäure wurde jetzt mit kaltem, absolut wasserfreiem Alkohol, welcher 24 Stunden lang über gebranntem Marmor im Sieden erhalten und dann langsam in eine von P. Köthner[1]) näher beschriebene Flasche abdestilliert worden war, in geringer Menge versetzt; nachdem das Krystallpulver mit dieser Mischung abgespült worden war, wurde ein Teil der Mischung abgegossen, wiederum Alkohol zugegeben und so weiter verfahren, bis die letzten Reste der Salpetersäure entfernt waren und der abgegossene Alkohol nach dem Verdünnen mit Wasser auf Lakmus neutral reagierte.

Eine Abscheidung von Tellurdioxyd oder telluriger Säure wurde in keinem Falle bemerkt.

Das Krystallpulver, welches noch ziemlich viel Alkohol zurückhält, wurde nun auf einen gehärteten Filter in einer trockenen, kohlensäurefreien Atmosphäre[1]) ab-

1) l. c.

2) Vergl. P. Köthner, l. c.

gesaugt und hierauf in fast trockenem Zustande in einen mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator gebracht, welcher hierauf evakuiert wurde.

Das trockene Präparat zeigte vollkommenen Glanz und erwies sich unter dem Mikroskope betrachtet, als durchaus einheitlich und somit nicht im Geringsten mit Tellurdioxyd verunreinigt, welches bekanntlich den Krystallen des basischen Tellurnitrates unter dem Mikroskope ein mattes Aussehen verleiht.

V. Vergleichende Untersuchung über die gravimetrische Bestimmung des Tellurs.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Tellurs stehen mehrere[1]) Methoden zur Verfügung, von denen aber nur zwei näher in Betracht kommen können, nämlich die Bestimmung und Wägung des Tellurs als solches und die Wägung des Tellurs als Tellurdioxyd.

Entschieden muss man der Bestimmung und Wägung des Tellurs als Tellurdioxyd den Vorzug geben, wenn eine solche, was aber nur in sehr wenigen Fällen vorkommt, direkt ausführbar ist! Bei dem weitaus grössten Teile aller analytischen Untersuchungen aber — z. B. bei der Analyse des Tellurdioxydes, der Tellursäure, der Tellurhalogenverbindungen, der tellursauren und tellurigsauren Salze — ist eine derartige Bestimmungsmethode nicht verwendbar und in allen diesen Fällen ist man daher dazu gezwungen, das Tellur aus seinen Verbind-

2) Vergl. A. Gutbier, Ber. deutsch. chem. Ges. 34; 3724.

ungen durch Reduktionsmittel abzuscheiden, und zur Wägung des so erhaltenen metallischen Tellurs zu schreiten.

Nachdem nun aber in der letzten Zeit die Behauptung aufgestellt worden ist, dass derartige Analysen, bei denen das Tellur als solches zur Wägung gebracht wird, nur mit Vorsicht aufzunehmen seien[1]) wurden im Folgenden mit den bei der Tellurbestimmung gebräuchlichen Reduktionsmitteln Analysen ausgeführt, um die Brauchbarkeit jedes einzelnen auf seinen Wert zu prüfen und um den Beweis dafür zu liefern, dass es recht wohl möglich ist, bei genauer Arbeit und einiger Uebung das Tellur aus seinen Verbindungen durch Reduktionsmittel niederzuschlagen und als solches zur exakten Wägung bringen zu können.

Es ist klar, dass man sich bei einem Elemente, welches so stark der Oxydationsfähigkeit ausgesetzt ist, wie eben gerade das Tellur in frischgefälltem und somit fein verteiltem Zustande, erst durch verschiedene quantitative Analysen einarbeiten muss, ehe man imstande ist eine exakte gewichtsanalytische Bestimmung des Tellurs auszuführen, und dass man sich ferner die genaue Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln zur Pflicht machen muss, damit man überhaupt zu einem annehmbaren Resultate gelangen kann.

Zunächst sei auf einige Hauptbedingungen hingewiesen, die es ermöglichen bei sachgemässer Anwendung ein einwandfreies Resultat zu liefern.

Im allgemeinen soll das Flüssigkeitsquantum, aus welchem das Tellur abgeschieden wird, möglichst gering sein, denn bei Anwesenheit von viel Wasser entsteht bei

1) P. Köthner, Lieb. Ann. 319, 1.

der Reduktion leicht das flüssige Hydrosol des Tellurs[1]), welches selbst in seinen Lösungen noch ziemlich beständig ist und erst durch energisches Kochen und Konzentrieren der Flüssigkeit nach und nach zerstört werden kann.

Anwesenheit von Salpetersäure — selbst in den geringsten Spuren — macht infolge der überaus leichten Löslichkeit des fein verteilten Tellurs in diesem Oxydationsmittel eine quantitative Fällung von vornherein unmöglich. Enthielt die zur Analyse verwendete Lösung irgendwelche Mengen von Salpetersäure und sollen diese letzteren durch Eindampfen mit Salzsäure entfernt werden, so ist der Flüssigkeit entweder Ammoniumchlorid oder Natriumchlorid in angemessener Menge zuzusetzen, da das Tellurchlorid nach den Untersuchungen von B. Brauner[2]) mit den entweichenden Säuredämpfen flüchtig ist und diese unangenehme Eigenschaft nur dann verliert, wenn es durch die Anwesenheit der genannten Alkalichloride zur Bildung von Doppelsalzen befähigt wird.

Ferner darf auch die Lösung, aus welcher das Tellur durch irgend welche Reduktionsmittel abgeschieden werden soll, nicht zuviel freie Salzsäure enthalten, denn das frischgefällte Tellur ist bei Luftzutritt selbst unter Salzsäure der Oxydation leicht zugänglich[3]); es wird daher bei Anwesenheit eines starken Ueberschusses von Salzsäure ein Teil des Tellurs als Tellurdioxyd- resp.

1) A. Gutbier, Z. anorg. Chem. 32, 51 und 90.

2) l. a.

3) Vergl. A. Gutbier, Studien über das Tellur (Leipzig 1901) und Z. anorg. Chem. 32, S. 44, sowe P. Köthuer, Lieb. Ann. 319, 1.

als Tellurtetrachlorid — in Lösung zurückgehalten werden.

Auch Schwefelsäure verhindert oft[1]) die quantitative Abscheidung des Tellurs. Nach den Untersuchungen von A. Gutbier[1]) löst sich frisch gefälltes Tellur immer in merklichen Spuren in der heissen, selbst noch so verdünnten Schwefelsäure auf; andererseits geht aus den Arbeiten von Brauner[2]) hervor, dass die Schwefelsäure sich aus den Tellurniederschlägen selbst durch fortgesetztes Waschen kaum wieder ganz entfernen lässt. Was nun das Dekantieren und das Auswaschen des abgeschiedenen Tellurniederschlages anbetrifft, so hat A. Gutbier[3]) darauf hingewiesen, dass diese Operation nur mit lauwarmem, aber nicht mit heissem Wasser ausgeführt werden darf, da das frischgefällte Tellur sich heissem Wasser gegenüber auch als nicht ganz widerstandsfähig erwiesen hat.

Denn es kommt öfter vor, dass — namentlich bei den in salzsaurer Lösung ausgeführten Tellurbestimmungen — das erste Filtrat des ausgeschiedenen Tellurs sich als vollkommen tellurfrei erwiesen hat, während das Waschwasser bei Anwendung von heissem Wasser merkliche Mengen von Tellur enthielt; bei dem Auswaschen mit lauwarmem Wasser tritt dieser Fall nur selten und meist garnicht dann ein, wenn man dafür sorgt, dass der Tellurniederschlag immer gleichmässig benetzt ist.

Das Sammeln des Niederschlages geschieht am besten auf Platintiegeln nach Dr. Neubauer[4]). Diese

1) A. Gutbier, l. c.
2) l. c.
3) l. c.
4) Vergl. A. Gutbier, Z. anorg. Chem. 31, 338.

Tiegel haben sich bei den ausgeführten Analysen ganz hervorragend bewährt.

Das Hauptaugenmerk jedoch ist auf das Trocknen der abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschläge zu richten.

Der Neubauertiegel, welcher vor Beginn der Analyse bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, darf nach dem Abfiltrieren des Tellurniederschlags mit letzterem bei dem ersten Trocknen auf 105° nicht länger als 15 bis 20 Minuten im Trockenschranke belassen werden; dann soll das weitere Trocknen bis zur Gewichtskonstanz nicht länger als je 10 bis 15 Minuten andauern[1]).

Um sich von der Brauchbarkeit einer Tellurbestimmung zu überzeugen[2]), braucht man nur den Tiegelinhalt nach der letzten Wägung mit reiner kalter Salzsäure zu übergiessen; bleibt die Salzsäure ungefärbt, so enthielt das gewogene Tellur kein Dioxyd, während die Säure bei Anwesenheit des letzteren sofort die bekannte grünlichgelbe Färbung annimmt.

Zum Schlusse wird in jedem Filtrate — und zwar am besten nach dem Einengen auf ein angemessenes Flüssigkeitsquantum — eine Probe auf vollständige Fällung vorgenommen.

Die folgenden Analysen wurden unter Beobachtung der soeben angeführten Vorsichtsmassregeln ausgeführt, und die einzelnen Methoden in Bezug auf Vollständig-

1) Bei ganz exakten Analysen trocknet man den Tiegel sowohl für sich, als durch hinterher mit dem Tellurniederschlage in einem lebhaften Strome eines sorgfältig gereinigten und getrockneten Wasserstoffgases. Vergl. A. Gutbier, Lieb. Ann. 320, 52.

2) A. Gutbier l. c.

keit der Ausfällung und auf ihre Brauchbarkeit verglichen.

Von älteren Methoden wurde benützt die Reduktion

1) mittels schwefliger Säure.
2) „ schwefligsaurem Ammoniak.
3) „ Traubenzucker.
4) „ schwefligsaurem Natron.

Von den neueren Verfahren wurden in den Bereich der Untersuchungen gezogen die Reduktion:

1) mittels Hydroxylaminchlorhydrat[1]).
2) „ Hydrazinhydrat[2]).
3) „ Hydrazinchlorhydrat[3]).
4) „ Hydrazinsulfat[4]).
5) „ Jodkalium und Säure[5]).
6) „ unterphosphoriger Säure[6]).

Als beste Methode erwies sich die Fällnng mittels Hydrazinhydrat oder unterphosphoriger Säure, als brauchbar die durch schweflige Säure, schwefligsaures Natron und Hydrazinchlorhydrat, als wenig gut die mit Hydroxylaminchlorhydrat, Hydrazinsulfat und Traubenzucker, während die Methode von Frerichs[5]): Reduktion mittels Jodkali und schwefliger Säure sich als vollkommen unbrauchbar erwies.

Bei den Bestimmungen, die nach der von Frerichs[7]) angegeben Methode ausgeführt wurden, ergab sich, dass die Resultate absolut nicht mit dem berechneten Gehalte

1) P. Jannasch, Ber. 31, 2, 2377.
2) A. Gutbier, Ber. 34, 2. 2114.
3) A. Gutbier, l. c.
4) P. Jannasch, l. c.
5) Journ. f. prakt. Chem. 66, 261.
6) A. Gutbier, Z. anorg. Chem. 32, 295.
7) l. c.

übereinstimmten, sondern immer zu viel Tellur gefunden wurde. Der trockene Niederschlag enthielt nie Dioxyd, sodass davon der Höhergehalt nicht herrühren konnte. Ebenso war das Produkt, wie eine spektroskopische Untersuchung ergab, frei von Kalium. Dagegen erwies sich, dass der Niederschlag jodhaltig war. Beim Erhitzen einer Probe mit konzentrierter Schwefelsäure verflüchtigte sich das Jod, im Glührörchen entwickelten sich violette Joddämpfe und Silbernitrat reagierte mit dem in verdünnter Salpetersäure gelösten Niederschlage unter Abscheidung von gelblichem Jodsilber. Daraus ergibt sich, dass bei der Reduktion mittels Jodwasserstoff, der frei wird aus Jodkalium und Salzsäure, mit der Tellursäure zunächst Tellurtetrajodid gebildet wird und dieses erst durch Wasser und schweflige Säure zersetzt werden muss. Diese Zersetzung aber lässt sich auch nicht durch 6—7maliges Aufkochen mit konzentrierter wässriger schwefligen Säure quantitativ vollbringen, so dass wohl diese Art der Reduktion sich für quantitative Zwecke als völlig ungeeignet erwiesen hat[1]).

In den folgenden Tabellen sind meine Analysenresultate zusammengestellt, auf welche Herr Dr. A. Gutbier demnächst zurückkommen wird.

1) Auf eine briefliche Anfrage an Herrn Frerichs hin, hat derselbe sich mit meinen Befunden für einverstanden erklärt; die in der Litteratur angegebenen, sehr gut stimmenden Resultate ergaben sich daraus, dass die Analysen mit unreinem Tellurdioxyd ausgeführt wurden und daher die Fehler sich kompensierten.

		Angewendetes TeO_2	Gefundenes Te	Filtrat I	Filtrat II	Gesamt-Tellur	Gefundene %	Berechnete %	Differenz	Reduktionsmittel
I	1	0,1909	0,1520	0,0011	—	0,1531	80,20	79,95	+ 0,25 %	SO_2
	2	0,2214	0,1769	0,0013		0,1773	80,09	„	+ 0,14 %	„
	3	0,2103	0,1668	0,0010	—	0,1678	79,79	„	— 0,16 %	„
	4	0,2776	0,2218	0,0111	—	0,2229	80,30	„	+ 0,35 %	„
II	1	0,1955	0,1549	0,0021	—	0,1570	80,30	„	+ 0,35 %	NH_4HSO_3
	2	0,2887	0,2316	—	—	0,2316	80,22	„	+ 0,27 %	„
	3	0,2640	0,2100	0,0021	—	0,2121	80,34	„	+ 0,39 %	„
	4	0,1760	0,1411	—	—	0,1411	80,20	„	+ 0,25 %	„
III	1	0,1438	0,1149	0,0010	—	0,1159	80,60	„	+ 0,65 %	$NaHSO_3$
	2	0,2885	0,2314	—	—	0,2314	80,21	„	+ 0,26 %	„
	3	0,2217	0,1779	—	—	0,1779	80,24	„	+ 0,29 %	„
	4	0,1662	0,1332	—	—	0,1332	80,14	„	+ 0,19 %	„
IV	1	0,2085	0,1440	0,0218	0,0013	0,1671	80,14	„	+ 0,19 %	$NH_2OH \cdot HCl$
	2	0,2441	0,1904	0,0050	—	0,1954	80,05	„	+ 0,1 %	„
	3	0,2013	0,1417	0,0150	0,0054	0,1621	80,50	„	+ 0,55 %	„
	4	0,2203	0,1275	0,0466	0,0018	0,1759	79,76	„	+ 0,19 %	„
V		H_6TeO_6								
	1	0,2055	0,1142	—	—	0,1142	55,57	55,50	+ 0,07 %	$NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$
	2	0,2956	0,1647	—	-	0,1647	55,70	„	+ 0,2 %	„
	3	0,1743	0,0971	—		0,0971	55,70	„	+ 0,2 %	„
	4	0,2629	0,1462	—		0,1462	55,61	„	+ 0,11 %	„

		TeO_2								
VI	1	0,2042	0,1643	—	—	0,1643	80,46	55,50	+ 0,51 %	$NH_2 . NH_2 . HCl$
	2	0,1895	0,1521	—	—	0,1521	80,26	„	+ 0,31 %	„
	3	0,3645	0,2928	—	—	0,2928	80,33	„	+ 0,38 %	„
	4	0,1642	0,0982	0,0341	—	0,1323	80,5	„	+ 0,55 %	„
VII	1	0,2181	0,1721	0,0020	0,0010	0,1751	80,3	„	+ 0,35 %	$NH_2 . NH_2 . H_2SO_4$
	2	0,1770	0,0980	0,0443	0,0010	0,1423	80,4	„	+ 0,45 %	„
	3	0,2674	0,2021	0,0120	—	0,2141	80,07	„	+ 0,12 %	„
	4	0,2536	0,1425	0,0586	0,0035	0,2046	80,69	„	+ 0,74 %	„
VIII	1	0,2029	0,1791	—	—	0,1791	88,20	„	+ 8,25 %	$KJ + SO_2$
	2	0,2198	0,1843	—	—	0,1843	83,80	„	+ 3,85 %	„
	3	0,2708	0,2249	—	—	0,2249	83,00	„	+ 3,05 %	„
	4	0,2316	0,1918	—	—	0,1918	82,30	„	+ 2,35 %	„
	5	0,2873	0,2472	—	—	0,2472	86,20	„	+ 6,25 %	„
	6	0,3138	0,2648	—	—	0,2648	84,40	„	+ 4,45 %	„
	7	0,2528	0,2145	—	—	0,2145	84,80	„	+ 4,85 %	„
	8	0,2787	0,2337	—	—	0,2337	83,80	„	+ 3,85 %	„
IX	1	0,2232	0,1789	—	—	0,1789	80,15	79,95	+ 0,2 %	H_3PO_2
	2	0,1271	0,1019	—	—	0,1019	80,17	„	+ 0,23 %	„
	3	0,2347	0,1876	0,0003	—	0,1879	80,07	„	+ 0,12 %	„
	4	0,1841	0,1480	—	—	0,1480	80,39	„	+ 0,44 %	„
X	1	0,2156	0,1287	0,0454	—	0,1741	80,75	„	+ 0,8 %	Traubenzucker

Lebenslauf.

Ich, Hermann Walther Wagenknecht, wurde geboren am 28. Mai 1878 zu Chemnitz in Sachsen, als Sohn des Kaufmanns August Hermann Wagenknecht und seiner Ehefrau Anna geb. Päszler. Ich bin sächsischer Untertan und evangelisch-lutherischer Konfession. Nach vierjährigem Besuche der höheren Knabenschule meiner Vaterstadt absolvierte ich daselbst das kgl. Gymnasium bis Unterprima und erhielt in Schneeberg, Sachsen, nach Besuch der Oberprima am dortigen Gymnasium Ostern 1898 das Absolutorium.

Ich studierte an den kgl. Bergakademien in Freiberg 5 Semester und zu Berlin 1 Semester angewandte Chemie und Hüttenkunde. Ostern 1901 bezog ich die Universität Erlangen behufs Studium der Chemie und Naturwissenschaften, legte daselbst im Mai 1902 das Verbandsexamen und im Juli 1903 das Doktorexamen ab.